

间规 1,2-聚丁二烯结晶结构研究*

张吉图¹ 蒋世春^{1**} 袁晓燕¹ 张学全^{2**}

(¹ 天津大学材料科学与工程学院 天津 300072) (² 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 以间规 1,2-聚丁二烯(*s*-PB)为研究对象,通过原位同步辐射小角 X 射线散射(SR-SAXS)和广角 X 射线衍射(WAXD)研究其结晶结构的变化过程. SR-SAXS 曲线中存在明显的散射峰,表明在等温结晶过程中形成有序结晶结构;在等温结晶后间规 1,2-聚丁二烯的片晶厚度、微晶尺寸均正比于 $1/T_c^\infty - T$,根据高分子结晶中介相机理可以做出合理的解释.

关键词 间规 1,2-聚丁二烯,同步辐射小角 X 射线散射,长周期,片晶厚度

高分子结晶机理一直是高分子物理领域内具有挑战性的基础问题之一,高度缠结并互相贯通的高分子链段以及高分子的拓扑连通性质,变成一个有序结晶的过程似乎永远也不会完成. 很长时间以来,传统的高分子结晶主导理论是由 Laoritzen 和 Hoffman^[1] 提出的 L-H 理论,该理论是建立在小分子结晶的成核与生长理论基础上的,长期以来被用来解释高分子结晶过程. L-H 理论描述高分子的结晶行为时有一个假设,就是认为作为结晶初始态的非晶态是由一种或者多种组分组成的均相体系. 一般情况下组成高分子的亚结构单元是折叠链片晶, Hoffman 等将折叠链片晶的形成认为是高聚物分子以链序列的方式从各向同性的熔体中直接附在生长面上的过程,是一个一步过程,并且每个链序列长度和片晶厚度相当. 许多工作者对高分子结晶的新进展、新模型^[2]做过系统介绍, Strobl^[3,4] 提出的关于高分子结晶的新机理-中介相机理,逐渐被越来越多的研究者所认同. Strobl 认为结晶初始态的非晶态是局部有序的,聚合物结晶并不直接从各向同性熔体中生长出来,在结晶前存在着一个预有序相或预有序结构;认为片晶形成是一个经过中间态的多步过程. 本文以间规 1,2-聚丁二烯(*s*-PB)为研究对象,通过同步辐射小角 X 射线散射和广角 X 射线衍射等分析方法对新结晶理论进行探讨.

1 实验部分

1.1 原料

间规 1,2-聚丁二烯(*s*-PB-65)由中科院长春应用化学所提供, *s*-PB-65 是用 2-乙基己酸铁($\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$)、三异丁基铝($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$)、二乙基亚磷酸酯(DEP)作催化剂,在己烷中聚合 1,3-丁二烯制得;凝胶色谱法测重均相对分子质量为 1.4×10^5 ,分布指数为 2.1, ^{13}C 谱核磁共振测间规度为 65%.

1.2 实验仪器

同步辐射小角 X 光散射实验由中国科学院高能物理研究所北京同步辐射国家实验室提供的机时,在 1W2A 束线上完成,探测器为 Mar165 CCD,分辨率 2048×2048 ,样品到探测器的距离 1620 mm, X 射线波长 λ 为 0.154 nm;剪切热台, Linkam 公司, CSS-450 型;拉伸热台, Linkam 公司, TST-350 型;广角 X 射线衍射(WAXD)仪, Bruker 公司, D8 型, $\text{CuK}\alpha$, X 射线波长 λ 为 0.154 nm, 40 kV, 40 mA, 步长 0.02° .

1.3 实验方法

1.3.1 SR-SAXS 测试方法 热台固定在 X 射线光路上,把厚 1 mm 的样品放在 Linkam CSS-450 热台上,从室温加热到 180°C ,升温速率为 20 K/min ,在 180°C 保持 5 min,以消除热历史;然后以 20 K/min 分别降到 90, 95, 100, 105°C 等温结晶;在等温结晶过程中每 120 s 曝光 1 次,电脑自动记录数据.

* 2009-09-28 收稿, 2009-11-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 50773082, 20974077, 50621302)和国家科技基础条件平台建设(项目号 2007BAE14B01-06)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: scjiang@tju.edu.cn; xqzhang@ciac.jl.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09309

1.3.2 WAXD 测试方法 将样品在 200℃、5 MPa 条件下压成 1 mm 的膜,在 Linkam TST-350 热台上先加热到 200℃,然后在不同的温度等温结晶,最后取下样品迅速冷却.将样品放在广角 X 射线衍射仪测试,扫描速度 6(°)/min.

2 结果与讨论

2.1 等温过程中长周期、片晶厚度与时间的关系

在 90、95、100、105℃ 等温结晶过程中,SR-SAXS 实验得到 I_s^2 - s 关系曲线,如图 1 所示,4 个温度均有相同的趋势,在曲线存在比较明显的散射峰,表明在等温过程中存在有序结晶结构.

$$K(Z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty I(s) s^2 \cos(sZ) ds \quad (1)$$

式中, Z 是沿片晶法向的长度, $s = 2\sin\theta/\lambda$, θ 为 Bragg 角, λ 为 X 射线波长, $I(s)$ 是散射强度.

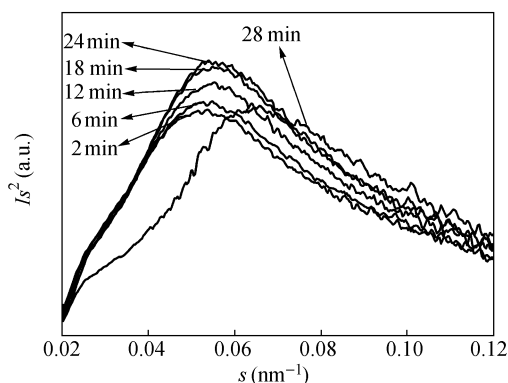


Fig. 1 I_s^2 versus s of s -PB-65 crystallized at 105℃ during isothermal crystallization

根据一维电子密度相关函数法^[5]通过公式(1)进行计算得到 $K(Z)$ - Z 的曲线关系如图 2 所示,由此得出 s -PB-65 结晶结构参数长周期 L 、片晶厚度 d_c 和非晶层厚度 d_a . 不同温度等温处理后, s -PB-65 在 105℃ 的长周期随时间的变化情况如图 3 所示,在同一结晶温度过程中所测得的长周期(L)有随时间减小的趋势,4 个温度均有相同的趋势,这种变化趋势与 PET^[6]、PBT^[7]、nylon^[8]、PEEK^[9]、POM^[10] 等大多数聚合物有相同的表现. 在等温结晶过程中,半结晶聚合物的长周期等温处理过程中随时间降低是一种较普遍的现象,可以用片晶插入模型^[11]来解释等温结晶过程中长周期的变化现象,较高温度形成较厚新的片晶插入到初级堆砌之中,在无定形区出现;当温度降低时结晶发展进入较薄的下一个无定形层,形成新

的片晶的厚度减小;继续冷却则进入更薄的无定形层中,片晶厚度也将更小. 可见随着温度的降低,晶体厚度也降低. 由图 3 可以看出,在结晶过程中长周期和非晶层厚度的减小相对较为明显,温度相对较高时这种趋势越明显,可能就是二次结晶形成的较薄的片层插入到最初所形成的片晶间的无定形层中,使非晶层厚度明显减小,并且在结晶过程中,片晶厚度(d_c)随所测时间的延长没有发生明显的变化,最终导致长周期整体减小. 不同温度之间 L 和 d_c 的比较如图 4 所示,从图中可以看出,等温处理温度越高长周期、片晶厚度也随之增大,主要是结晶温度低时,分子链堆砌不够完善,形成的片晶厚度相对较低;而在较高的结晶温度处理时,高分子链段有足够运动能力,形成相对较厚的片层结晶结构和较完善的晶区.

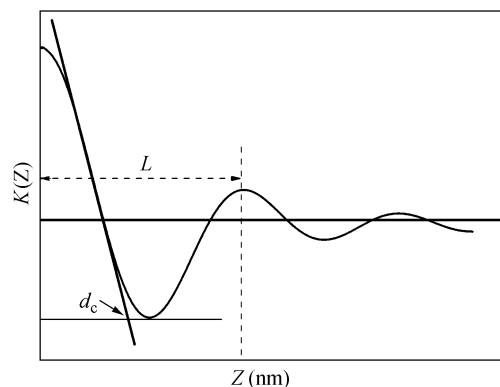


Fig. 2 Scheme for one-dimensional correlation function of the electron density

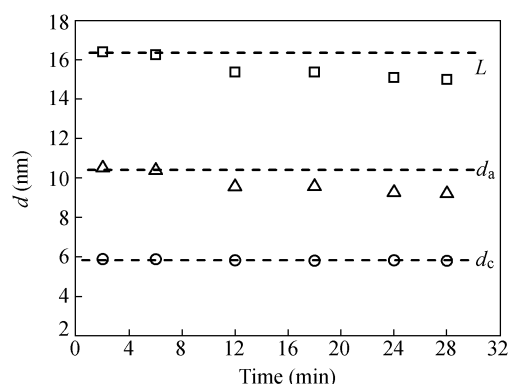


Fig. 3 Changes of long period (L), lamellar thickness (d_c) and amorphous layer thickness (d_a) with time during isothermal crystallization at 105℃ of s -PB-65

2.2 片晶厚度、微晶尺寸与结晶温度的关系

在 SR-SAXS 和 WAXD 的基础上得到的结果进行分析,根据一维电子密度相关函数得到的片

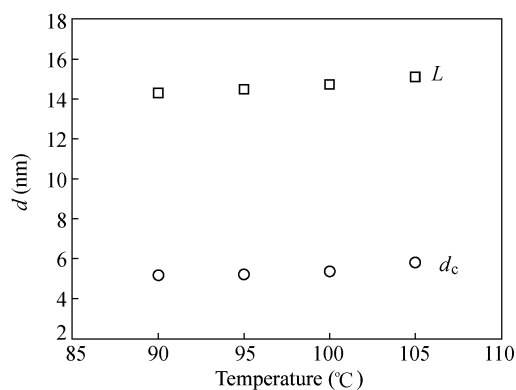


Fig. 4 Changes of long period (L) and lamellar thickness (d_c) with temperature of s-PB-65

晶厚度的倒数 $1/d_c$ 与 T_c 的关系如图 5 所示, 根据 Strobl 理论, 提出高分子结晶新机理——中介相机理, 主要依据就是到目前发现的系统中 T_c 对于片晶厚度倒数 $1/d_c$ 的线性关系得到的结晶线和熔融线的差别^[3,4], 利用 SAXS 技术对 sPP、PE、PCL 和 iPP 等^[11,12] 一系列聚合物等温结晶过程进行研究, 发现熔融范围在结晶温度 T_c 和熔点 T_f 之间, 片晶厚度 d_c 在等温结晶处理时保持不变, 之后的加热过程中逐渐增大. 结晶线 (T_c 与 $1/d_c$ 关系曲线) 和熔融线 (T_f 与 $1/d_c$ 的关系曲线) 代表了各向异性结晶和各向同性熔体之间的相转变, 结晶线和重结晶线不受立构规整性和共聚单元含量的影响, 当链中化学结构无序性高时, 熔融线将会向低温移动, 但斜率保持不变由于, $T_c^\infty \neq T_f^\infty$ (T_c^∞ 和 T_f^∞ 分别为晶片厚度为无穷大时的结晶温度和熔融温度), 因而结晶线揭示的相转变不同于熔融线揭示的相转变, 熔融线代表的高分子片晶的熔解可以用 Gibbs-Thomson 方程来表示, 结晶线代表的转变是高分子从中介相到粒状晶相的转变, 于是得到体系的熔融温度要大于结晶温度, 即结晶时得到的是不完善的初始态晶体, 而熔融时对应的是完善的均匀片晶或是部分完善的片晶, 可以推断结晶并不是熔融的反向过程, 反之亦然. 熔融是横向晶面上链序列直接转移到熔体中的过程, 而结晶是其它方式进行的, 可以用 Strobl 提出的高分子链结晶机理来表示, 就是高分子链段结晶开始于预有序结构的中介相形成, 中介层逐渐增厚导致小晶块在生长面形成, 最后小晶块向片晶过渡. 粒状晶块合并到片晶中, 厚度不变, 这个过程中温度差 $T_f - T_c$ 来提供晶块的稳定性.

$$L_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

式中, L_{hkl} 是垂直于 (hkl) 晶面的平均微晶尺寸 (nm); λ 为入射 X 射线的波长 (nm); θ 为 Bragg 角; β 为衍射线宽 (用弧度表示); k 为 Scherrer 形状因子. 衍射线宽 β 取衍射峰的半高宽 ($\beta_{1/2}$) 时, $k = 0.89$.

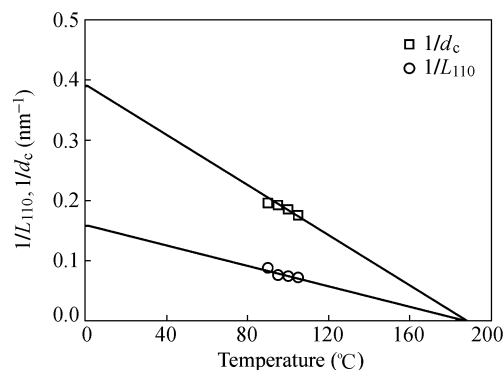


Fig. 5 Plots of $1/d_c$, $1/L_{110}$ versus T_c of s-PB-65

对 s-PB-65 研究得到结晶线, 可以得到数学关系式为:

$$d_c \propto \frac{1}{T_c^\infty - T} \quad (3)$$

可见, 当 s-PB-65 在一定温度下等温处理时, 与 sPP、PE、PCL 和 iPP 相比得到相似的结论, 片晶厚度与温度的依赖关系可能与 s-PB 的立构规整性无关, 而与 T_c^∞ 有关. 由此可以用 Strobl 提出的中介相机理来解释, 认为片晶的形成是一个经过中间态的多步过程, 从最初形成的中介层到粒状晶层, 厚度逐渐增加, 从粒状晶层合并到片晶的过程中厚度保持不变, 这个合并过程以一个很简单的方式进行, 并没有跨越很高的活化能位垒, 是内部结构所进行的优化过程, 导致了整个体系的 Gibbs 自由能下降, 最终得到片晶厚度和粒状晶层的厚度一致, 达到稳定状态.

Table 1 Changes of crystallite size of crystal face (110) with temperature

T_c (°C)	2θ (°)	D (°)	L_{110} (nm)
90	16.0	0.782	10.3
95	16.2	0.763	13.1
100	16.2	0.608	13.4
105	16.2	0.588	13.8

在同样时间下不同温度等温结晶过程中, 对于 s-PB-65 实验得到的 WAXD 衍射曲线中, s-PB 的结晶属于正交晶系^[5], 其中晶面为 (010)、(110)、(210), 对应 2θ 分别约在 13°、16°、和 21° 左右, 对于晶面 (110) 进行如下讨论, 根据

Scherrer^[5]方法如公式(2)计算得到微晶尺寸如表 1 所示. 通过计算得到如图 5 所示, 微晶尺寸 $1/L_{110}$ 与结晶温度 T_c 的关系曲线, 与片晶尺寸 $1/d_c$ 和结晶温度 T_c 之间关系相比, 有共同的规律, 即得到数学关系式为:

$$L_{hkl} \propto \frac{1}{T_c^\infty - T} \quad (4)$$

可见当选定一定温度等温结晶处理时, 微晶尺寸也与分子链的立构规整性无关, 借助 Strobl 提出的中介相机理可以得到很好的解释.

3 结论

以间规 1,2-聚丁二烯为研究对象, 通过对

SR-SAXS 实验结果处理分析得到 s-PB-65 的长周期逐渐减小, 可能是由于等温处理过程中在最初形成的片晶之间的非晶层内部二次结晶形成的新的片晶, 非晶层明显减小而片晶厚度保持不变, 从而整体上使长周期减小. 在一定温度等温处理时片晶厚度、微晶尺寸均正比于 $1/T_c^\infty - T$, 根据 Strobl 理论提出的高分子结晶中介相机理可以做出合理的解释, 认为片晶的形成是一个经过中间态的多步过程, 首先高分子链段先产生一个能结晶的介晶层, 其次, 当达到某一临界值时, 介晶层转化成粒状晶层, 最后这种粒状晶层合并为均相的片晶, 合并过程中厚度不变, 达到稳定状态.

REFERENCES

- 1 Hoffman J D, Lauritzen J I Jr. J Res Natl Bur Stan, 1961, 65: 297 ~ 336
- 2 Strobl G. Rev Mod Phys, 2009, 81(3): 1287 ~ 1300
- 3 Strobl G. Prog Polym Sci, 2006, 31: 398 ~ 442
- 4 Strobl G. The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behaviors. Heidelberg: Springer Verlag, 2007. Chapter 5
- 5 Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). Structures of Crystalline Polymers and X-ray Diffraction(晶态聚合物结构和 X 射线衍射). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003. Chapter 11
- 6 Lee B, Shin T J, Lee S W, Yoon J, Kim J, Youn H S, Ree M. Polymer, 2003, 8: 2509 ~ 2518
- 7 Hsiao B S, Wang Z G, Yeh F J, Gao Y, Sheth C K. Polymer, 1999, 40: 3515 ~ 3523
- 8 Hsiao B S, Wang Z G, Murthy N S. J Appl Crystallogra, 2003, 33: 690 ~ 694
- 9 Hsiao B S, Verma R K. J Synchrotron Radiat, 1998, 5: 23 ~ 29
- 10 Yeh F J, Hsiao B S, Chu B, Sauer B B, Flexman E A. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37: 3115 ~ 3122
- 11 Heck B, Hugel T, Lijima M. Polymer, 2000, 33: 8839 ~ 8848
- 12 Hauser G, Schmidtke J, Strobl G. Macromolecules, 1998, 31: 6250 ~ 6258

STUDIES ON CRYSTALLINE STRUCTURE OF SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

ZHANG Jitu¹, JIANG Shichun¹, YUAN Xiaoyan¹, ZHANG Xuequan²

(¹*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

(²*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract The *in situ* crystallization kinetics of syndiotactic 1,2-polybutadiene (*s*-PB) from melt has been investigated by synchrotron radiation small-angle X-ray scattering (SR-SAXS) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The structure evolutions during the isothermal crystallization of *s*-PB crystallized at different temperatures have been observed. The results obtained from the scattering peaks in the SR-SAXS curves indicated the development of crystalline structure parameters including long period and lamellar thickness in the isothermal process. The calculated detail information about structure parameters according to the one dimensional electron intensity correction function showed that the long period decreased gradually along with time because the thickness of amorphous layers reduced significantly as the lamellar thickness remained unchanged. The final structures of *s*-PB about the lamellar thickness and the crystallite size were obtained from SAXS and WAXD, respectively. The line widths were measured for *s*-PB by WAXD for the selected L_{110} reflection to determine the crystallite size according to Scherrer equation. The lamellar thickness and semi-crystallite size were directly proportional to $1/T_c^\infty - T$, which can be explained by the mesomorphic phase theory on polymer crystallization.

Keywords Syndiotactic 1,2-polybutadiene, Synchrotron radiation small-angle X-ray scattering, Long period, Lamellar thickness